

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИИ C<sub>9</sub> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИХЛОР(2-ХЛОРПРОПОКСИ)ТИТАНА В РАСТВОРЕ ТОЛУОЛА

А.В. Петухова, Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, Т.В. Петренко\*

Томский политехнический университет

\*Институт химии нефти СО РАН

E-mail: annetpet@yandex.ru

Методом адиабатической термометрии исследована кинетика процесса олигомеризации фракции C<sub>9</sub> под действием трихлор(2-хлорпропокси)титана. Определены значения наблюдаемых констант олигомеризации фракции C<sub>9</sub> и тепловыделение в системе. Проведен анализ свойств покрытий на основе полученных олигомеров.

### Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция C<sub>9</sub>, комплексные катализаторы, трихлор(2-хлорпропокси)титан, олигомеризация, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты.

### Key words:

Liquid pyrolyzed products, petropolymeric resins, fraction C<sub>9</sub>, complex, catalyst, trichloro(2-chloropropoxy)titanium, oligomerization, adiabatic reactor, thermometric method, rate constants, heat effects.

### Введение

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза углеводородов является их олигомеризация с целью получения нефтеполимерных смол (НПС), являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Интерес к НПС обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природных продуктов [1].

В зависимости от свойств НПС находят применение в различных отраслях промышленности. Особый практический интерес представляет применение НПС для сокращения расхода дорогих и дефицитных продуктов природного происхождения: растительных масел (в лакокрасочных материалах), канифоли (в производстве бумаги), а также древесно-пирогенных и инден-кумароновых смол (в резиновых смесях и производстве резинотехнических изделий) [2].

За рубежом большинство НПС получают методом катионной олигомеризации, достоинствами которой является проведение процесса при низких температурах и атмосферном давлении, высокие скорости процесса и более высокая конверсия мономеров. Огромное значение имеет подбор оптимальной каталитической системы, обеспечивающей достижение максимально возможной конверсии мономеров. Исследование кинетики и термодинамики процесса позволяет подобрать оптимальные условия олигомеризации и правильное соотношение компонентов каталитической системы [3].

Целью настоящей работы является изучение кинетики и термодинамики процесса олигомеризации фракции C<sub>9</sub> в растворе толуола под действием трихлор(2-хлорпропокси)титана, а также исследование свойств покрытий, на основе полученных олигомеров.

### Экспериментальная часть

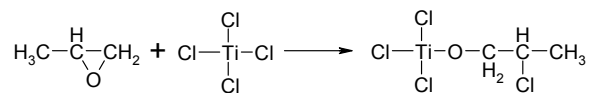
В качестве объекта исследования была использована товарная фракция C<sub>9</sub> производства ЭП-450 ООО «Ангарская нефтехимическая компания». Очистку фракции C<sub>9</sub> проводили методом простой перегонки.

По результатам газо-хроматографического анализа (Хромос ГХ-1000, пламенно-ионизирующий детектор, капиллярная колонка, газ-носитель — азот) фракции C<sub>9</sub> показано, что во фракции содержатся более 50 % реакционноспособных мономеров, в том числе стирол (21 %), дициклопентадиен (16,5 %), винилтолуол (7,5 %), инден (3,5 %).

Процесс олигомеризации фракции C<sub>9</sub> проводили в растворе сухого толуола в адиабатическом реакторе объемом 100 мл, снабженном мешалкой и термодатчиком [4].

Толуол квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по методике [5].

Используемый в качестве катализатора трихлор(2-хлорпропокси)титан получали взаимодействием тетрахлорида титана и эпоксидного соединения — оксида пропилена в мольном соотношении 1:1. В результате реакции происходит замещение одного атома хлора на алкоксигруппу [6]:



Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки.

Оксид пропилена высший сорт (ГОСТ 23001-88), плотностью 0,859 г/см<sup>3</sup> (20 °С), перед использованием перегоняли, отбирая фракцию с температурой выкипания 34,5...34,9 °С.

Рабочие растворы трихлор(2-хлорпропокси)титана готовили разбавлением сухим растворителем до необходимой концентрации.

Олигомеризацию проводили в растворе толуола, изменяя концентрации фракции  $C_9$  от 2,5 до 6,4 моль/л, а трихлор(2-хлорпропокси)титана — от  $1,79 \cdot 10^{-3}$  до  $17,85 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Для ограничения роста цепи применяли дезактиватор компонентов каталитической системы — оксид пропилена, взятый в избытке по отношению к катализатору.

### Результаты и их обсуждение

Образование продуктов олигомеризации фракции  $C_9$  сопровождается значительным тепловым эффектом, что фиксируется на термометрических кривых.

При олигомеризации фракции  $C_9$  в адиабатических условиях термометрическая кривая является и кинетической кривой, т. е. изменение температуры реакционной смеси прямо пропорционально изменению концентрации неперелых соединений [7].

Для перехода от шкалы «Температура — время» на шкалу «Конверсия — время» использовали формулу вида:

$$x = \frac{(T_{\max} - T_0) - (T_{\max} - T)}{(T_{\max} - T_0)} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где  $x$  — степень превращения мономера в полимер;  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации мономера, моль/л;  $T_0$ ,  $T_{\max}$ ,  $T$  — начальная, максимально достигаемая в ходе реакции и текущая температуры, К.

Принимая, что практически весь инициатор превращается в активные центры и то, что во время полимеризации погибает относительно небольшое их число, можно считать, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации трихлор(2-хлорпропокси)титана  $[P^*] \cong [I]_0$ . Тогда константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения  $k_p = k_n/[I]_0$ , где  $k_n$  — наблюдаемая константа скорости,  $c^{-1}$ ;  $[I]_0$  — начальная концентрация инициатора, моль·л $^{-1}$ .

Зависимость наблюдаемой константы скорости  $k_n$  олигомеризации фракции  $C_9$  от начальной концентрации трихлор(2-хлорпропокси)титана представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что константа скорости олигомеризации растет с уменьшением концентрации катализатора. Увеличение концентрации трихлор(2-хлорпропокси)титана в растворе приводит к увеличению числа сольватно-разделенных ионных пар и контактных ионных пар, которые являются менее активными, чем свободные ионы, что и приводит к уменьшению скорости олигомеризации. Сложная зависимость  $k_n$  от концентрации катализатора (рис. 1) объясняется тем, что наряду с гополимеризацией индивидуальных мономеров происходит их со- и терполимеризация.

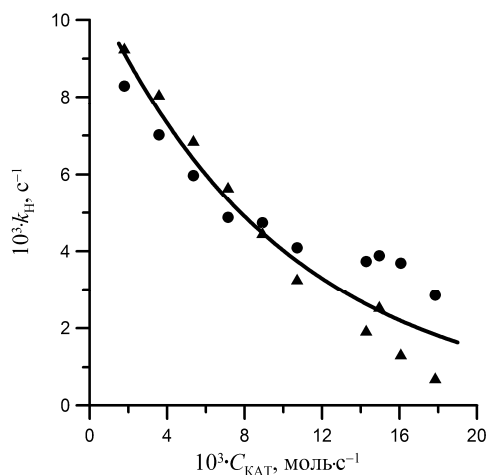


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости  $k_n$  олигомеризации фракции  $C_9$  от концентрации трихлор(2-хлорпропокси)титана  $C_{\text{КАТ}}$  в растворе толуола при суммарной концентрации неперелых соединений фракции  $C_9$  2,5 (●) и 6,4 (▲) моль/л

Рассчитан тепловой баланс процесса олигомеризации фракции  $C_9$ . Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работе [8].

На рис. 2 представлена зависимость тепловыделения в процессе олигомеризации фракции  $C_9$  от количества трихлор(2-хлорпропокси)титана, из которого определено значение теплового эффекта олигомеризации фракции  $C_9$ , равное 15 кДж/моль.

Из полученной смолы готовили покрытия на подложках различного типа, которые подвергали анализу. Покрытия имели цвет от светло-желтого до коричневого. Анализ покрытий проводили по методикам [9]. Данные анализа представлены в таблице.

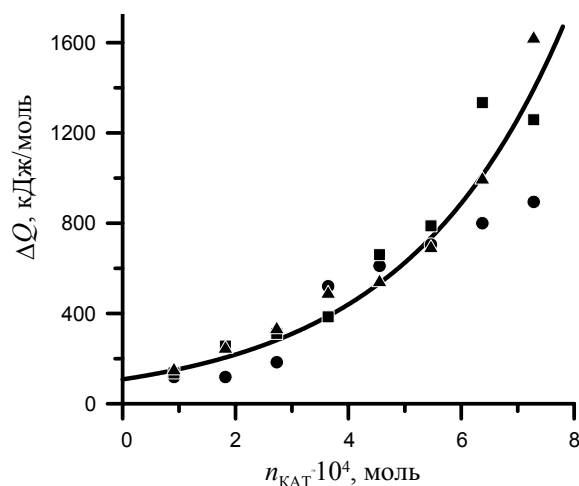


Рис. 2. Зависимость тепловыделения  $\Delta Q$  процесса олигомеризации фракции  $C_9$  под действием трихлор(2-хлорпропокси)титана  $n_{\text{КАТ}}$  в растворе толуола при суммарной концентрации неперелых соединений фракции  $C_9$  2,5 (●), 3,2 (▲) и 6,4 (■) моль/л

**Таблица.** Свойства покрытий на основе полученных олигомеров

Концентрация		Цвет раствора смолы в $\text{CHCl}_3$ (концентр. мас. %)	Покрытие				
Непредельных компонентов фракции, моль/л	Катализатора, %		Характеристика	Толщина, мкм	Прочность на удар, см	Адгезия, балл	Эластичность на изгиб, мм
2,5	0,2	Светло-жёлтая (10)	Матовая, шероховатая	30	3	2	1
2,5	1,9	Светло-жёлтая (5)	Глянцевая, гладкая	10	3	1	1
3,2	0,2	Ярко-жёлтая (27)	Глянцевая, шероховатая	50	3	1	1
6,4	0,6	Ярко-жёлтая (33)	Глянцевая, шероховатая	50	3	3	3

Из данных, представленных в таблице, видно, что светлые, прозрачные, глянцевые, прочные и эластичные, с высокой адгезией покрытия получают при низких концентрациях трихлор(2-хлорпропокси)титана и фракции  $\text{C}_9$ .

#### Выводы

1. Методом адиабатической термометрии исследована кинетика олигомеризации фракции  $\text{C}_9$  под действием трихлор(2-хлорпропокси)титана в растворе толуола.
2. Показано, что значения наблюдаемых констант скорости олигомеризации фракции  $\text{C}_9$ , а также тепловыделение в системе зависят от concentra-

ции катализатора. С уменьшением концентрации трихлор(2-хлорпропокси)титана константа скорости олигомеризации растёт вследствие уменьшения числа сольватно-разделённых ионных пар и контактных ионных пар, которые являются менее активными, чем свободные ионы.

3. Значение теплового эффекта олигомеризации фракции  $\text{C}_9$  равно 15 кДж/моль.
4. На свойства покрытий на основе полученных олигомеров влияют условия олигомеризации фракции  $\text{C}_9$ . Светлые, прозрачные, глянцевые, прочные и эластичные с высокой адгезией плёнки получают при низких концентрациях трихлор(2-хлорпропокси)титана и фракции  $\text{C}_9$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.-Л.: Химия, 1965. – 156 с.
2. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – 364 с.
3. Азанов Р.З. Синтез нефтеполимерных смол на основе пиролизных  $\text{C}_5$ -,  $\text{C}_9$ -,  $\text{C}_{10}$ -фракций углеводородов в присутствии каталитических комплексов  $\text{AlCl}_3$ : дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2003. – 112 с.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–64.
5. Вайсберг А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
6. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Солдатенко Л.Э., Огородников В.Д. Олигомеризация дициклопентадиенсодержащих фракций с использованием в качестве катализатора моноалкокситрихлоридов титана // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 201–204.
7. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 244 с.
8. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Петренко Т.В. Исследование полимеризации индена под действием тетрахлорида титана // Кокс и химия. – 2009. – № 11. – С. 34–39.
9. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производств лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.

Поступила 01.03.2011 г.